

N on PTo 892. *[Signature]*

SEARCHED INDEXED  
4/10/87

PAT-NO: JP362065477A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62065477 A  
TITLE: ORGANIC THIN FILM RECTIFYING DEVICE  
PUBN-DATE: March 24, 1987

INVENTOR- INFORMATION:

NAME  
MOTOMA, NOBUHIRO  
MIZUSHIMA, KOICHI  
AZUMA, MINORU  
MIURA, AKIRA

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP60205726

APPL-DATE: September 18, 1985

INT-CL (IPC): H01L029/91, H01L049/02

US-CL-CURRENT: 257/E51.048

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate extremely high speed switching operation by a method wherein an organic thin film in a junction structure of metal/organic thin film/ metal is composed of a laminated structure of thin films containing donor type organic molecules and thin films containing acceptor type organic molecules to provide rectifying characteristics.

CONSTITUTION: 10 layers of LB films 2 made of tetrathiafulvalene (TTF) as a

donor type molecule are formed on an Al substrate 1 and 10 layers of LB films 3  
made of tetracyanoquinodimethane (TCNQ) as an acceptor type  
molecule are formed  
on the films 2. An Al electrode 4 is formed on the films 3  
by evaporation.  
When a bias is zero, the ionizing potential IPD of the LB film 2 containing donor type molecules is small and the electron affinity EA of the LB film 3 containing acceptor type molecules is large and difference between those two values is, for instance, less than about 1eV. When a forward bias is applied, electron transition from the electron conditions of the LB film 2 to the electron conditions of the LB film 3 is induced and a forward current is applied. When a reverse bias is applied, potential barrier between the electron conditions of the LB film 3 and the electron conditions of the LB film 2 is high so that no electron transition is induced and hence no current is applied.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭62-65477

⑤Int.Cl.\*

H 01 L 29/91  
49/02

識別記号

庁内整理番号

7638-5F  
6466-5F

⑩公開 昭和62年(1987)3月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑨発明の名称 有機薄膜整流素子

⑪特願 昭60-205726

⑫出願 昭60(1985)9月18日

⑬発明者 源間信弘	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑬発明者 水島公一	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑬発明者 東実	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑬発明者 三浦明	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑭出願人 株式会社東芝	川崎市幸区堀川町72番地	
⑮代理人 弁理士 鈴江武彦	外2名	

## 明細書

## 1. 発明の名称

有機薄膜整流素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属／有機薄膜／金属の接合構造を有し、有機薄膜をドナー性有機分子を含む薄膜とアクセプタ性有機分子を含む薄膜の積層構造としたことを特徴とする有機薄膜整流素子。

(2) ドナー性有機分子を含む薄膜とアクセプタ性有機分子を含む薄膜の間に絶縁性有機分子からなる薄膜を介在させた特許請求の範囲第1項記載の有機薄膜整流素子。

(3) 有機薄膜はラングミュア・プロジェクト法により形成される特許請求の範囲第1項記載の有機薄膜整流素子。

## 3. 説明の詳細な説明

## (発明の技術分野)

本発明は有機薄膜を用いた金属／有機薄膜／金属構造の整流素子に関する。

## (発明の技術的背景とその問題点)

近年、ラングミュア・プロジェクト法（以下、LB法）に代表される有機分子の超薄膜形成技術の進展により、有機薄膜を用いた素子の検討が活発化している。ダーラム（Durham）大学のロバーツ（G. G. Roberts）の、有機薄膜を絶縁膜として用いたMIS素子の研究を代表として、この種の研究が各研究機関で行われている。有機材料中では一般に、無機半導体と比較して電子移動度が小さいため、これまで超高速素子への応用例は発表されていない。

無機半導体材料を用いた素子においても、 $\mu\text{sec}$ の動作速度を有する非晶形素子の提案は、分子錠エピタキシー法（MBE法）で形成したGaAs-A及GaAsヘテロ接合を用いた超格子素子等に僅かに見られるに過ぎない。しかしこの様な無機半導体を用いた超格子素子は、極めて高価な製膜装置と厳密な制御を必要とする。また高速化のためには、各層の厚みを数10Åといった薄いものにすることが必要である。この様な薄い無機半導体薄膜を用いた素子では、ヘテロ接合

界面の結晶性劣化のために再現性が悪く、また熱的に極めて不安定なものとなり、耐久性に乏しい。  
(発明の目的)

本発明は上記した点に鑑みなされたもので、有機分子の薄膜を用いて超高速のスイッチング動作を可能とした有機薄膜整流素子を提供することを目的とする。

## (発明の概要)

本発明は、金属／有機薄膜／金属の接合構造を用い、その有機薄膜を、ドナー性有機分子即ちイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) が小さく他の分子に電子を供給して自らはプラスのイオン状態になり易い分子を含む薄膜と、アクセプタ性有機分子即ち電子親和力 ( $E_A$ ) が大きく他の分子から電子を受取り自らはマイナスのイオン状態になり易い分子を含む薄膜の積層構造として、整流特性を実現したものである。

有機分子の特徴として、分子設計と化学合成により、そのイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) と電子親和力 ( $E_A$ ) の値を任意に制御できること、更に

速い整流素子が得られる。しかも、無機半導体の超格子構造を形成する場合に比べると、製膜が容易であり、接合界面の結晶性劣化という問題もないため、熱的安定性に優れ、価格の点でも有利になる。従って本発明の整流素子は、各種論理素子や記憶素子等への応用が期待される。

## (発明の実施例)

以下本発明の実施例を説明する。

$A\&#222;$ 基板上に、ドナー性分子としてテトラチアフルバレン (TTF) を用いたLB膜を10層形成し、更にその上にアクセプタ分子としてテトラシアノキノフメタン (TCNQ) を用いたLB膜を10層形成した。そしてこの上に  $A\&#222;$  電極を蒸着法により形成した。

第1図はこのようにして形成された整流素子を示す。1が  $A\&#222;$  基板、2がドナー性分子を含むLB膜、3はアクセプタ性分子を含むLB膜、4は  $A\&#222;$  電極である。

第2図はこの整流素子の動作を説明するためのバンド図である。(a)は零バイアス時であり、

これらの値が広範囲にわたっていること、が挙げられる。これは、無機材料にはない有機材料に特有のものである。しかも、LB法に代表される有機薄膜の形成技術の進歩により、多種多様の分子の単分子膜や超薄膜が均一かつ欠陥のない状態で形成できる。

従って本発明では好ましくは、有機薄膜はLB法により形成される単分子膜あるいは単分子膜を数層重ねた超薄膜を用いる。有機物質中を動く電子または正孔は一般に無機半導体中より速度が遅いが、数人～数10人といった超薄膜を用いることにより、十分高速度の電荷移動が可能であり、また実際にLB法によりその様な膜形成が可能であるからである。

また有機分子は團殻構造をしているため、金属との界面に形成される界面単位の数は比較的少ない。

## (発明の効果)

本発明によれば、十分に薄い2種の有機薄膜を金属の間に挟むという簡単な構成で、応答速度の

ドナー性分子を含むLB膜3のイオン化ポテンシャル  $I_p$  は小さく、アクセプタ性分子を含むLB膜3の電子親和力  $E_A$  は大きく、これらの差は例えば1eV程度以下になっている。(b)は順方向バイアス即ちA $\&#222;$ 電極4側が正となる電圧を印加した場合であり、ドナー性分子を含むLB膜2の電子状態からアクセプタ性分子を含むLB膜3の電子状態に電子遷移を生じ、順方向電流が流れれる。逆バイアス時には、アクセプタ性分子を含むLB膜3の電子状態とドナー性分子を含むLB膜2の電子状態の間のポテンシャル・バリアが高いため電子遷移が起こらず、電流は流れない。

第3図はこの実施例の整流素子について測定した電流-電圧特性である。図示のように整流特性、即ちダイオード特性を示す。

またこの実施例の整流素子の周波数応答特性を測定したところ、500GHzまで応答することが確認され、高速スイッチング動作が可能であることが明らかになった。

本実施例の整流素子での整流特性のメカニズム

と高速応答特性の理由を少し詳しく説明すると、以下の通りである。バイアス電圧の状態でドナー性分子を含むLB膜2の電子状態を占有していた電子は、バイアス電圧が、

$$((I_{PD} - E_A) - e^2/a)/e \quad [V]$$

を越えると、アクセプタ性分子を含むLB膜3の電子状態へと遷移する。 $I_{PD}$ が小さく、 $E_A$ が大きく、その差が1eV程度の本実施例の場合これが順方向電流となる。 $-e^2/a$ は、ドナー性分子層に生じる正孔とアクセプタ性分子層に生じる電子のクーロン・ポテンシャルである。そしてドナー性分子を含むLB膜2の電子緩和力とアクセプタ性分子を含むLB膜3のイオン化ポテンシャルの差は大きく、従って逆バイアスでは電子遷移は生じない。

一方、上述の電子遷移は、遷移に関連する各々の電子状態間の遷移行列要素 $H_{ij}$ の大きさによって支配され、遷移に要する時間はその遷移行列要素 $H_{ij}$ の逆数に比例する。遷移行列要素 $H_{ij}$ は、ドナー性分子、アクセプタ性分子の種類、その間

ノリニウムヨーダイド(NMQ)、アクリジン(Ad)、n-メチルフェナジニウムメチルスルフェイト(NMP)、1,2-ジ(n-エチル-4-ビリジウム)エチルヨーダイド((DEPE) $^{+}$ | $^{2-}$ )。

またアクセプタ性分子としても上記実施例のTCNQの他に以下のようなものを用い得る。

2-メチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(MTCNQ)、2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(DMTCNQ)、2,5-ジエチル-7,7,8,8-テトラシアノキジメタン(DETCNQ)、2-メトキシ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(MOTCNQ)、2,5-ジメトキシ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(DMOTCNQ)、2-メトキシ-5-エトキシ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(MOEOTCNQ)、2-メトキシジヒドロジオキサベンゾ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(MODOTCNQ)、2-クロロー-

の距離および位置関係によって決まるが、両分子を適当に選ぶことにより、1m eV~1eVの範囲のものを設定することが可能である。従ってスイッチング時間が10sec~10<sup>-3</sup>secと極めて高速のスイッチング動作が可能となるのである。

本発明は上記した実施例に限られるものではない。例えばドナー性分子は上記実施例のTTFの他に、以下のようなものを用い得る。

ジメチルテトラチアフルバレン(DMTTF)、テトラメチルチアフルバレン(TMTTF)、ヘキサメチレンテトラチアフルバレン(HMTTF)、ジセレナジチアフルバレン(DSDTF)、ジメチルジセレナジチアフルバレン(DMDSDTF)、ヘキサメチレンジセレナジチアフルバレン(HMDSDTF)、テトラセレナフルバレン(TSF)、テトラメチルテトラセレナフルバレン(TMTSF)、ヘキサメチレンテトラセレナフルバレン(HMTSF)、テトラセレノテトラセン(TST)、キノリン(Q)、n-メチルキ

7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(CTCNQ)、2-ブロモ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(BTCNQ)、2,5-ジブロモ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(DBTCNQ)、2,5-ジヨード-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(DITCNQ)、2-クロロ-5-メチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(CMTCNQ)、2-ブロモ-5-メチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(BMTCNQ)、2-ヨード-5-メチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(IMTCNQ)、11,11,12,12-テトラシアノ-2,6-ナフトキノジメタン(TNAP)、1,1,2,3,4,4-ヘキサシアノブタクエン(HCB)、ナトリウム-13,13,14,14-テトラシアノジフェノキノジメタン(NaTCDDQ)、テトラシアノエチレン(TCNE)、o-ベンゾキノン、p-ベンゾキノン、2,6-ナフトキノン、ジフェノキノン、テトラシアノジキノン(TCNDQ)、p-フルオラニ

ル、テトラクロロジフェノキノン。

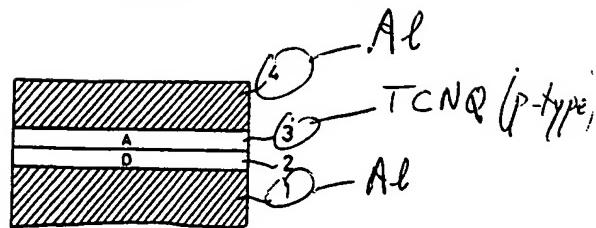
また上記実施例ではドナー性分子層とアクセプタ性分子層のみの積層構造により整流特性を得るようにしたが、これらの間に絶縁性の有機分子を用いた超薄膜を介在させてもよい。

#### 4. 図面の簡単な説明

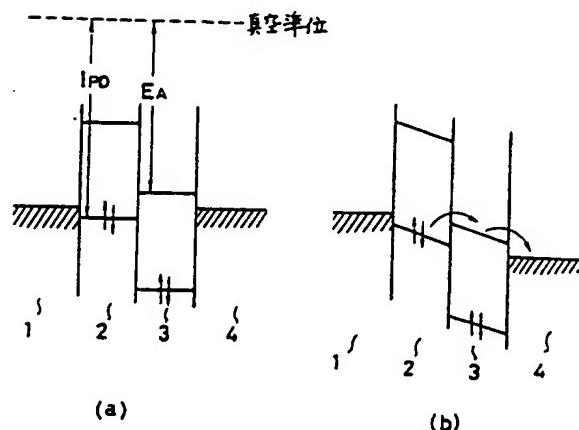
第1図は本発明の一実施例の有機薄膜整流素子を示す図、第2図(a) (b)はその整流特性を説明するためのバンド図、第3図は同じく得られた整流特性を示す図である。

1…A及び基板、2…ドナー性分子を含むLB膜、3…アクセプタ性分子を含むLB膜、4…Al電極。

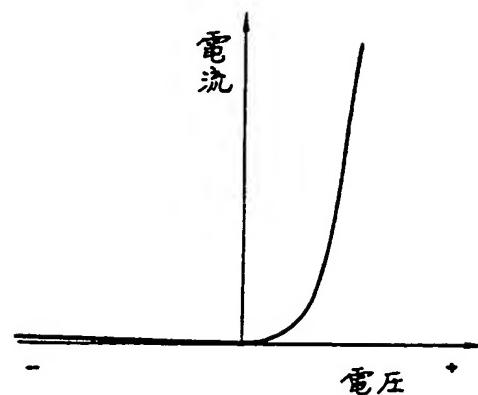
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第1図



第2図



第3図

BEST AVAILABLE COPY